

新型电子俘获型光存储材料 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的发光性能研究*

王治龙^{1)†} 郑贵森¹⁾ 王世钦¹⁾ 秦青松²⁾ 周宏亮²⁾ 张加驰²⁾

1) (甘肃中医学院, 兰州 730000)

2) (兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2011 年 10 月 7 日收到; 2011 年 10 月 28 日收到修改稿)

采用高温固相法在 1300 °C 的温度获得了一种新型电子俘获型光存储材料 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$. 结果表明: 208 nm (Sb^{3+} 的 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$) 和 265 nm ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) 的紫外光是 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的最有效信息写入光源; 其发射是覆盖 400—700 nm 的宽带 ($^3P_{0,1} \rightarrow ^1S_0$), 肉眼可看到淡黄色白光, 色坐标为 (0.341, 0.395). 热释光谱研究结果表明: $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 有分别位于 39 °C, 124 °C, 193 °C 和 310 °C 的四个热释峰. 其中, 39 °C 的热释峰强度很低, 因而 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 只具有不到 140 s 的微弱余辉. 而 310 °C 的高温热释峰在空置 1 天后, 仍能保持约 45.6% 的初始强度, 并对 980 nm 的红外光有很好的红外上转换光激励响应. 因此, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 是一种具有一定的信息存储应用潜力的新型光存储发光材料.

关键词: $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$, 红外上转换光激励, 光存储

PACS: 78.55.-m, 78.60.Lc

1 引言

电子俘获型发光材料主要指利用蓄能陷阱对光激发的电子进行存储和释放的发光材料. 如果材料中的蓄能陷阱较浅, 在常温热的作用下就可以自动缓慢地释放用于辐射发光, 这就是“长余辉现象”; 如果材料中的蓄能陷阱较深, 俘获的电子在常温下不能被热的作用释放, 但却可以被红外激光所激发并辐射发光, 这就是红外上转换光激励现象, 又叫做“光存储现象”.

光存储发光材料能满足第四代高密度光存储技术发展的需要, 因此一直受到广泛的关注. 与传统的磁存储、“烧坑”光盘存储以及闪存技术相比, 电子俘获型光存储技术体现出一些优势, 比如读/写/擦速率高 (ns), 海量存储密度, 无限次的读/写循环寿命, 红外响应范围宽 (0.8—1.6 μm), 量子转换效率高和红外响应时间短. 因此, 光存储发光材

料在光通信, 存储, 显示和成像技术等有许多方面有潜在的应用价值^[1].

近年来, 人们在寻找稳定的具有实际应用价值的光存储材料方面做了很多工作. 然而, 目前的研究对象主要集中在碱土金属硫化物, 比如 Eu^{3+} , Sm^{3+} 或 Mn^{2+} 等离子共掺的 (Zn, Sr, Ba, Mg)S 体系^[2,3]. 但是众所周知, 硫化物的物理化学及热稳定性都很差, 导致信息存储寿命较短, 并且硫会导致环境污染, 因此硫化物并不是光存储发光材料的最佳选择. 近年来, 人们在一些长余辉材料中也发现了光存储现象, 比如 $\text{Sr}_2\text{AlO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 等^[4,5], 但是由于这些材料具有较长的发光余辉时间 (通常大于一小时), 而余辉发光对深陷阱的电子存储能力有明显的负面影响^[6], 所以不利于信息存储的强度和时间的. 因此, 我们急切想要获取一种没有或者只有微弱长余辉, 又具有优良红外上转换光激励现象的新型氧化物光存储发光材料.

* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 10904057), 甘肃省中医药科研立项课题 (批准号: GZK-2010-54), 国家大学生创新性实验计划 (批准号: 101073005) 和中央高校科研业务费 (批准号: Lzjbky-2011-125) 资助的课题.

† E-mail: wzl197707@hotmail.com

近年来, 碱土金属锡酸盐以其合成温度低和物理化学性质稳定等优点而获得了广泛关注^[6-8]. Lei 等人报道了一种橙红色的长余辉发光材料 $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$ ^[7]; Zhang 等人报道了一种绿色长余辉 Mg_2SnO_4 材料, 发现正锡酸盐结构中具有大量的缺陷可作为蓄能陷阱^[6]. 考虑到 Sr_2SnO_4 也是一种具有类似结构的材料, 因此我们选择 Sr_2SnO_4 作为基质材料. 另一方面, Sb^{3+} 是典型的可能具有高亮度宽带发射的 s^2 构型发光离子^[9]. 为了获得一种新型高亮度宽发射的光存储材料, 我们选择 Sb^{3+} 作为发光激活剂. 而到目前为止, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的光存储性能还未见任何相关报道. 因此, 本文采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 材料, 发现其具有优良的光存储性能, 并对其光存储机理进行了讨论.

2 实验

本文采用传统的高温固相法合成 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 样品. 初始原料是 SrCO_3 (A.R), SnO_2 (A.R) 和 Sb_2O_3 (A.R). 通过研磨使原料充分混合, 再将混合物放在氧化铝坩埚中, 在 1300°C 保温 10 h, 冷却后得到最终产物.

采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定了样品的物相. 用以 Xe900 (450 W 氙弧灯) 作为光源的 FLS-920T 荧光光谱仪测试了样品的激发和发射光谱. 半导体激光脉冲器是 VD-III A-DPSS-LD, 红外激光的输入功率恒定为 80 mW; 紫外灯为 ZF-1, 功率为 20 W. 采用 FJ-427A 热释光谱仪对材料中的陷阱进行探测. 样品的余辉曲线采用 PR305 进行测量.

3 结果与讨论

根据发光性能测试结果, 当 Sb^{3+} 掺杂浓度为 0.5% mol 时, 样品具有最佳的发光亮度. 因此, 图 1 给出了作为典型代表的 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 样品的 X 射线衍射图. 由图可见: 样品的衍射谱图与 JCPDS 标准卡片 (24-1241) 符合较好, 且均能指标化, 这说明所得样品为很好的单相, 掺入少量的 Sb^{3+} 离子没有改变 Sr_2SnO_4 的主相结构.

图 2 给出了 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品的激发 ((a) $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$) 和发射 ((b) $\lambda_{\text{ex}} = 265 \text{ nm}$) 光谱图. 其中, 在激发光谱上我们可以看到 Sb^{3+} 的两个特征的激发带, 其峰值分别位

于 208 nm 和 265 nm. 这个 Sb^{3+} 的双峰激发带的结构与之前的文献报道相似^[9], 但精确位置有一些差别, 这是因为 Sb^{3+} 在不同基质中, 其 $5s5p$ 激发态的劈裂不同所致. 另一方面, 这个结果还表明 208 nm 和 265 nm 的紫外光均可作为 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 在其光存储应用中的信息写入光源. 而在发射光谱中, 我们观察到了意料中的宽带发射, 其覆盖了从 400 nm 到 700 nm 的范围, 峰值位于 545 nm. 通过 Zolix-ColorConvert 软件计算其发射光谱所得的色坐标参数为 (0.341, 0.395), 对应在 CIE 标准色谱上可以看到是一种略偏黄的白光, 而这与我们在紫外灯下观察到的结果是一致的.

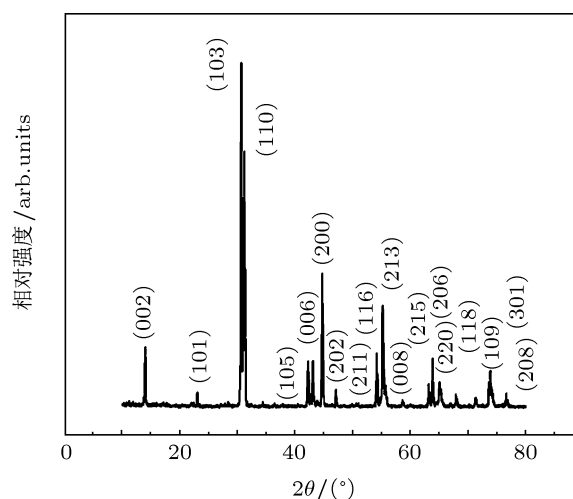


图 1 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品的 X 射线衍射图

接下来, 我们需要对 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的激发和发射光谱归属进行鉴定. 通常来讲, Sb^{3+} ($5s^2$) 的基态能级是 $^1S_0$, 而激发态能级 $5s5p$ 可能劈裂为 $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ 和 $^1P_1$ 等能级. 根据自旋和宇称禁戒选律, 其中的 $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ 和 $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ 均属于禁戒跃迁, 而 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 是部分允许跃迁, 只有 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 是完全允许跃迁^[9,10]. 因此, 在图 2(a) 的激发光谱中, 208 nm 的强激发峰可以归属于 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 跃迁, 而相对较弱的 265 nm 激发峰则归属于 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 跃迁. 至于其发射光谱, 从图 2(b) 可以看出, 该发射宽带可以通过高斯拟合看做分别位于 483 nm 和 566 nm 的两个发射带的叠加, 其对应于 Sb^{3+} 的 $^3P_{1,0} \rightarrow ^1S_0$ 的发射跃迁. 这个拟合结果与 Blasse 在 $\text{LaOCl}:\text{Sb}^{3+}$ 体系中的报道相似^[10], 但 Blasse 报道的拟合双峰位于 415 nm 和 520 nm, 我们的结果与之相比有明显的红移. 对于这个现象, 目前暂时还没有一个确切的答案, 但 Sb^{3+} 的激发和发射的偏移一定和基质的影响有关.

为了考察 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 作为一种信息光存储发光材料的可能, 我们接下来对其蓄能陷阱进行了研究. 图 3(a) 给出的是在 254 nm 紫外灯下照射 10 min 后, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品的热释光谱图. 由图可见: $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的热释光谱主要由四个热释峰组成, 其分别位于 39 °C, 124 °C, 193 °C 和 310 °C, 其中 310 °C 的峰强最高. 通常来讲, 热释光谱中的热释峰可以反映材料中蓄能陷阱的深度和数量. 如图所示, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的热释光谱在室温 39 °C 附近有一个小峰, 说明该

材料可能具有一定的长余辉发光. 如图 3(b) 所示, 在 254 nm 紫外灯下照射 10 min 后, 人的肉眼所能看到的 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品的余辉发光约为 140 s (人眼所能看到的最低亮度为 0.00032 cd/m^2), 微弱的余辉显然是有利于该材料的光存储性能; 另一方面, 热释光谱上在高温 310 °C 附近的热释峰强度很高, 又说明该材料不仅可能具有能在常温下稳定存储激发电子的深蓄能陷阱, 而且其数量明显多于浅蓄能陷阱, 因此 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 具有一定的光存储应用潜力.

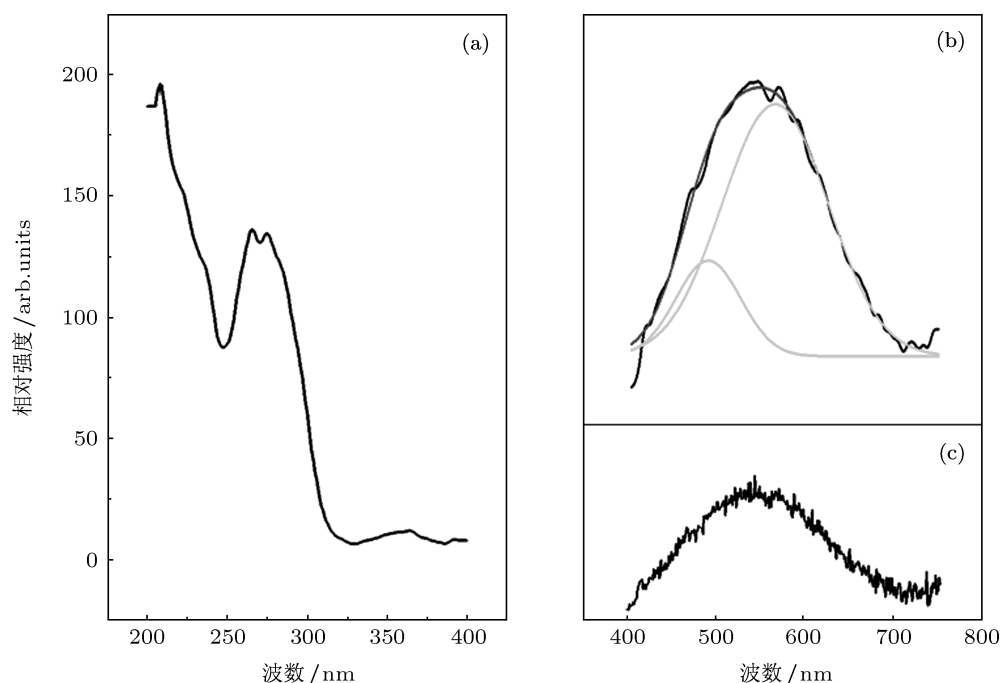


图 2 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品的激发 ((a) $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$), 高斯拟合的发射光谱 ((b) $\lambda_{\text{ex}} = 265 \text{ nm}$) 和先在 254 nm 紫外灯下照射 10 min, 然后空置 24 h, 再在 980 nm 红外激光激励下的发射 (c) 光谱图

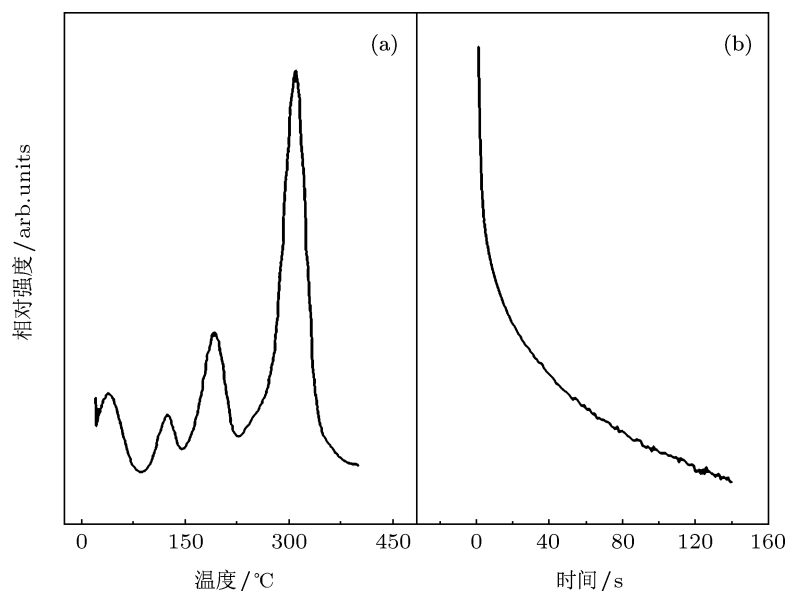


图 3 在 254 nm 紫外灯照射 10 min 后, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品的热释光谱图 (a) 和余辉曲线 (b)

为了进一步考察 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的实际光存储性能, 我们将 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品先用 254 nm 紫外灯照射 10 min, 接着在黑暗环境中放置 24 h, 等样品的余辉发光完全消失后 (也即热释发光完全释放), 再用 980 nm 红外激光激发, 又观察到了很亮的淡黄白光, 其红外上转换光激励发射光谱如图 2(c) 所示. 而另一方面, 对于没有经过 254 nm 紫外光照射的样品, 则不能观察到任何红外上转换光激励发光. 这个结果表明: $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 不仅对激发电子有较好的存储作用, 还具有很好的红外上转换光激励发光现象, 可能应用到信息光存储领域. 此外, 如图 2(b) 和图 c) 所示, 样品在 980 nm 红外激光激发下的上转换光激励发射光谱与 254 nm 紫外光激发下的光致发射光谱除强度不同外, 峰形和峰位都基本一致, 因此可以认为该材料的光激励发光和光致发光确为同一发光中心, 即 Sb^{3+} 离子. 而光激励发射强度较低的原因在于两个方面: 一是我们所用的红外激光的功

率 (80 mW) 远低于紫外光 (20 W); 二是样品在紫外光照射下, 大多数激发电子都会转换为光致发光, 而之后红外激光可激发的被蓄能陷阱所俘获电子数量则相对较少.

图 4 给出了 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品在 254 nm 紫外灯下照射 10 min 后, 再在黑暗环境中分别放置不同时间后的热释光谱图 (a) 和各个热释峰的强度随时间的变化曲线 (b). 从图 4 我们可以看出: 39 °C 的低温热释峰强度很快下降为零, 而温度较高的热释峰 (124 °C, 193 °C 和 310 °C) 的下降速度相对较慢; 尤其是 310 °C 的高温热释峰在即便 1440 min (即 1 天) 后, 仍能保持约 45.6% 的初始强度. 而实际上, 我们在 10 天后, 再用 980 nm 红外激光激发样品仍然能够用肉眼看到一定的光激励发光; 这个结果表明: $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 中的深蓄能陷阱在常温下具有良好的电子存储和红外读出能力, 因此该材料具有了一定的信息光存储应用潜力.

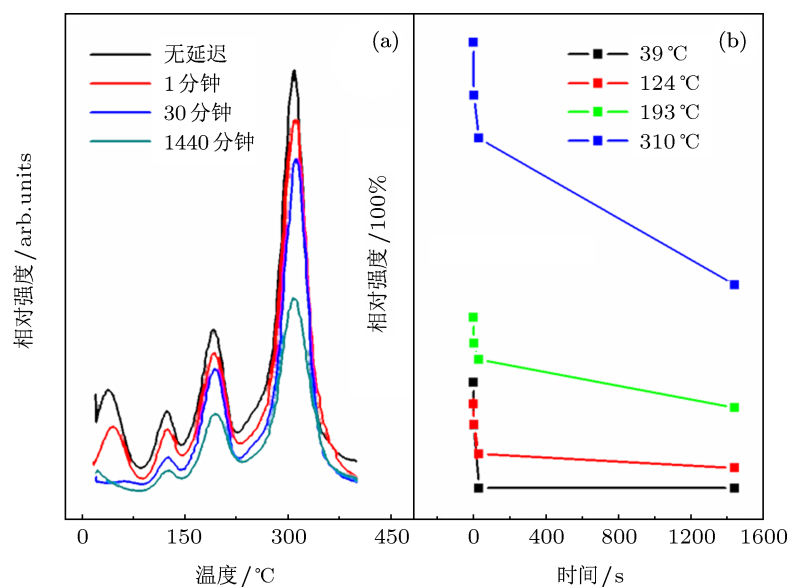


图 4 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:0.5\% \text{ mol Sb}^{3+}$ 典型样品在 254 nm 紫外灯下照射 10 min 后, 再在黑暗环境中分别放置不同时间的热释光谱图 (a) 和其各个热释峰的强度变化曲线 (b)

图 5 给出了 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的红外上转换光激励发光机理示意图, 其主要包括四个步骤: 1) 在不同能量的紫外光的激发下, 电子被激发并进入导带, 或者直接进入 Sb^{3+} 的激发态能级; 2) 激发的电子被深蓄能陷阱所俘获, 并被稳定的存储在陷阱中, 以上两个过程就是光存储技术的写入过程; 3) 被俘获的电子, 在红外激光的作用下重新进入 Sb^{3+} 的激发态能级; 4) 电子从 Sb^{3+} 的激发态能级返回基

态能级, 并辐射实现光激励发光, 而后面这两个过程就是光存储技术的读出过程.

当然, 我们也必须清楚认识到, 虽然包括 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 在内的一些现有光存储发光材料都具有很好的电子存储和红外读出能力, 但其存储时间始终不是永久的, 而这也成为第四代信息光存储技术的关键瓶颈. 从目前来讲, 要想使得信息光存储技术成为现实, 我们还需要继续努力提高现

有光存储发光材料的电子存储能力, 或者开发出能实现永久存储的新型光存储发光材料, 而这也是未来光存储材料发展的方向.

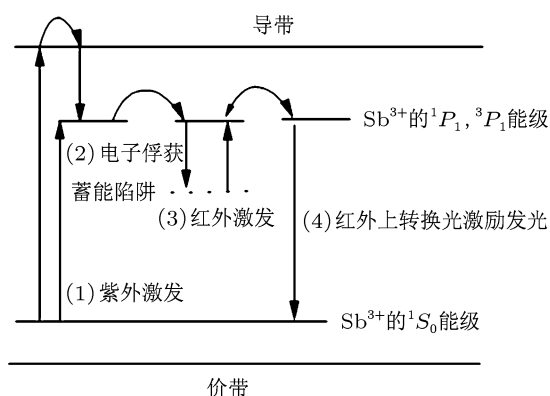


图5 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的红外上转换光激励发光机理示意图

4 结论

在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下采用高温固相法制备了一种新型电子俘获光存储材料 $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$. 其最佳写入光源为 208 nm 或 265 nm 的紫外光. $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的浅陷阱较少, 其余辉发光很微弱且仅有 140 s , 因此有利于提高深陷阱的存储寿命. $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 的热释光谱上有分别位于 $39\text{ }^\circ\text{C}$, $124\text{ }^\circ\text{C}$, $193\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 的四个热释峰, 其中 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 的热释峰在空置 1 天后仍能保持 45.6% 的强度, 并对 980 nm 的红外激发有很好的光激励响应, 呈现出淡黄色白光, 其发射光谱为一个覆盖 $400\text{—}700\text{ nm}$ 的宽带. 因此, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ 是一种具有一定应用潜力的新型光存储发光材料, 不过有限的存储寿命依然是有碍其在第四代信息光存储技术实际应用中的关键瓶颈.

- [1] Cho Y, Kim D S, Choe B, Lim H, Kim D 1997 *Phys. Rev. B* **56** R4375
- [2] Zhang Y, Wang B, Liu X, Xiao M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 103502
- [3] Yamashita S A, Ogawa N 1989 *Phys. Status. Solidi B* **118** 89
- [4] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Maruyama Y 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 2670
- [5] Lei B, Li B, Zhang H, Li W 2007 *Opt. Mater.* **29** 1491
- [6] Zhang J C, Yu M H, Qin Q S, Xu X H, Wang Y H 2010 *Journal of*

- Applied Physics* **108** 123518
- [7] Lei B, Li B, Zhang H, Li W 2007 *Opt. Mater.* **29** 1491
- [8] Wang J X, Xie S S, Gao Y, Yan X Q, Liu D F, Yuan H J, Zhou Z P, Song L, Liu L F, Zhou W Y, Wang G 2004 *J. Cryst. Growth.* **267** 177
- [9] Wen F S, Chen J S, Moon J H, Kim J H, Niu J H, Li W L 2004 *J. Solid. State. Chem.* **177** 3114
- [10] Van Steensel L I, Blasse G 1996 *J. Alloy. Comp.* **232** 60

The luminescence properties of a novel electron trapped material $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ for optical storage*

Wang Zhi-Long¹⁾ Zheng Gui-Seng¹⁾ Wang Shi-Qin¹⁾ Qin Qing-Song²⁾
Zhou Hong-Liang²⁾ Zhang Jia-Chi²⁾†

1) (Gansu University of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 7 October 2011; revised manuscript received 28 October 2011)

Abstract

A novel electron trapped material $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ for optical storage is successfully obtained by conventional solid state method at 1300 °C. It indicates that the $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ (208 nm) and $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ (265 nm) transitions of Sb^{3+} are the most efficient writing light source. Its emission covers 400—700 nm and can be attributed to $^3P_{0,1} \rightarrow ^1S_0$ transition of Sb^{3+} . We can observe yellowish white light and its color coordination is (0.341, 0.395). The thermoluminescence of $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ contains four peaks at about 39 °C, 124 °C, 193 °C and 310 °C, respectively. The intensity of peak at 39 °C is low and thus it has a weak afterglow which can last only 140 s. However, even after putting it in dark for 1 day, the peak at 310 °C can still keep 45.6% of its original intensity and can be efficiently stimulated by 980 nm infrared laser. As a conclusion, the $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$ is a promising electron trapping material for application in optical storage.

Keywords: $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Sb}^{3+}$, photostimulated luminescence, optical storage

PACS: 78.55.-m, 78.60.Lc

* Project supported by the National Nature Science Young Foundation of China (Grant No. 10904057), the Traditional Chinese Medicine Research Foundation of Gansu (Grant No. GZK-2010-54), the National College of innovative pilot scheme (Grant No. 101073005), and the Central Scientific Research operating expenses (Grant No. Lzjbky-2011-125).

† E-mail: wzl197707@hotmail.com